

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年11 月18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/100189 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/06 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006481
- (22) 国際出願日: 2004 年5 月7 日 (07.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-129766 2003 年5 月8 日 (08.05.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 同和鉱業株式会社 (DOWA MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 王高 (SATO, Kimitaka) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 和田 憲治 (WADA, Kenji); 〒162-0065 東京都新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷601号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MAGNETIC POWDER AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE SAME, AND METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF MAGNETIC POWDER

(54) 発明の名称: 磁性粉末およびそれを用いた磁気記録媒体並びに磁性粉末の表面処理法

(57) Abstract: A magnetic powder containing Fe as a primary component and being surface-treated with a silane coupling agent, characterized in that it comprises Co in an atomic percentage of Co/Fe of 20 to 50 at. %, Al in an atomic percentage of Al/Fe of 5 to 30 at. %, and one or more of rare earth elements R (including Y) in an atomic percentage of R/Fe of 4 to 20 at. %, and has an average particle diameter of less than 80 nm, a TAP density of 0.7 g/cm<sup>3</sup> or more, an ignition temperature of 165°C or higher, an oxygen content of 26 wt % or less.

(57) 要約: シランカップリング剤で表面処理されたFeを主成分とする磁性粉末であって、Co:Co/Feの原子百分率で20~50at.%, Al:Al/Feの原子百分率で5~30at.%, 希土類元素R(Yを含む)の1種または2種以上:R/Feの原子百分率で4~20at.%を含み、平均粒径:80nm未満、TAP密度:0.7g/cm<sup>3</sup>以上、発火温度:165°C以上、酸素含有量:26wt%以下であることを特徴とする磁性粉末である。

## 明細書

### 磁性粉末およびそれを用いた磁気記録媒体並びに磁性粉末の表面処理法

#### 技術分野

本発明は、磁気テープや磁気ディスク等の塗布型磁気記録媒体の磁性層を構成するのに好適な磁性粉末に関するものである。

#### 従来技術

近年の磁気記録媒体では、記録容量の向上に加えて信頼性・耐久性を一層向上させることが望まれている。記録容量に関しては、次世代磁気記録媒体として、さらに高記録密度を達成するために、使用する信号の短波長化が強力に進められている。それに対応するため、より微粒子で高特性な磁性粉末が必要となってきた。粒子の大きさは、短波長側の信号を記録する領域の長さよりも極めて小さくなければ、明瞭な磁化遷移状態を作り出すことができず、実質的に記録不可能となる。よって、磁性粉末としては、その粒子の大きさが十分に小さいことが要求される。

また、高密度化を進めるためには、記録信号の分解能を上げる必要もあり、そのため磁気記録媒体のノイズを低減することが重要となる。ノイズは、粒子の大きさからくるところが多く、微粒子であればあるほどノイズの低減が進む。よって高記録密度用の磁性粉末としては、この点からも粒子の大きさが十分に小さいことが要求されている。

さらに、高密度化に対応した磁気記録媒体に用いられる磁性粉末としては、高密度な媒体中での磁性の保持および出力の確保のため、より高い保磁力（ $H_c$ ）が必要とされている。さらに、その保磁力の分布（ $SFD$ ）についても、できるだけ分布を小さく抑え、低 $SFD$ 化しておくことが、高密度化のためには必要になってきた。

磁性粉末の微粒子化に伴い、比表面積が高くなる点、粒子間の焼結が生じてしまう点、粒子間の凝集が生じてしまう点など、複数の要因によって磁性粉をテー

プにする際の塗料化において、分散が難しくなる。そのため、微粒子であっても分散が良好であることが要求される。このようなことから、磁気記録媒体用の磁性粉末についての機能的な面からは、超微粒子化、高保磁力化、低S F D化、良好な分散性を同時に備えることが、要求されるようになってきた。

他方、磁気記録媒体の高容量化が進めば進むほど、保存データの損傷が回避されねばならない。したがって、データ保存用テープ等では、一層高い信頼性が要求され、その為にはテープの保存安定性の向上が望まれている。すなわち、磁性粒子粉末自体が、周囲の環境に影響されずに安定に存在し得るような高い耐候性、耐酸化性が重要である。

したがって、高密度磁気記録媒体に対応した磁性粉末としては、微粒子化、高H c化、低S F D化、良好な分散性に加え、耐候性、耐酸化性を同時に満足したものでなければならない。しかし、これらの要求を同時にかつ十分に満たす磁性粉末は未だ出現していない。

とくに磁性粉末の微粒子化を進めた場合には、粒子の表面活性が非常に大きくなるという問題が付随する。金属磁性粉末の場合は、還元して得られた磁性粉末の表面を、何らかの方法で酸化させ、酸化被膜が形成された状態にすることによって、酸化安定性をもたせるようにしている。表面酸化の方法としては、酸素含有ガス存在下において適切な温度下で徐々に表面を酸化させる方法、トルエンなどに浸漬させた後に大気中で乾燥酸化させる方法など様々な方法があるが、いずれの方法でも、超微粒子に対する表面酸化においては、内部金属部の針状性低下を生じ、大きなH cの低下、S F Dの悪化を生じてしまう。

このように表面酸化を行う技術では、酸化を進めれば進めるほど、言い換えると、表面の酸化膜厚を厚くすればするほど、得られる磁性粉末の耐酸化性は改善されるが、反面において、内部の金属コア部の針状性が大きくくずれ、形状磁気異方性に依存する磁性粉末の保磁力(H c)は大きく減少し、かつS F Dは悪化を示すようになる。また、微粒子金属磁性粉末の表面酸化を進めれば進めるほど、粒子中の金属部分の体積減少を生じる。微粒子においては、ある一定以上に体積減少を生じると、熱揺らぎによって、著しい磁気特性の低下を生じ、さらに小さくすると、スーパーパラ化(超常磁性)を示し磁性を示さなくなる。

これらのことから、表面酸化を強化する手段で、耐酸化性を向上させようとした場合、H<sub>c</sub>の低下、SFDの悪化、スーパーパラ化が進み、高記録密度磁気記録媒体として用いられる金属磁性粒子としては、対応し難い磁気特性となってしまう。また、金属磁性粉以外でも、準安定相で存在している炭化鉄や窒化鉄などにおいても同様な問題があり、表面酸化被膜の形成だけでは、磁気特性と両立して十分な耐候性、耐酸化性を具備させることは困難である。

特許文献1および2にはシランカップリング剤を用いることにより、金属磁性粉末の耐候性の向上を図ったり金属磁性粉末の樹脂への分散性の向上を図ったりする技術が記載されている。

特許文献1 特開平7-272254号公報

特許文献2 特開平7-94310号公報

#### 発明が解決しようとする課題

金属磁性粒子をシランカップリング剤で処理し、粒子表面に磁性層を形成するための樹脂と相溶性を示す反応基をもたせるようにすれば、樹脂への分散性が向上するであろうことは前記特許文献1～2からも予測されることである。また、シランカップリング剤を粒子表面に塗布したあと脱水縮合すれば粒子表面にシリコン系の被膜が形成されるので、金属磁性粉末の耐酸化性が向上するであろうことも予測される。

#### 【0014】

ところが、粒径が100nm以下、さらには80nm以下の超微粒子に対してシランカップリング剤を均一に被覆することは簡単ではない。このような超微粒子は1次粒子の状態で単分散するよりは部分的に凝集した2次粒子を形成している方が安定なために、シランカップリング剤で処理しても個々の粒子表面にシランカップリング剤がまんべんなく被着するとは限らない。また、Feを主成分とする金属磁性粉末ではその表面が必ずしも親水性を示さないことがあり、この場合にはシランカップリング剤のOR基（メトキシ基、エトキシ基などの無機質材料に化学結合する反応基）が金属磁性粒子の表面全体と反応し難いという問題も付随する。したがって、特許文献1や2のように比較的粒子サイズが大きいもの

ではシランカップリング剤による処理が可能であっても、超微粒子に対して同様にシランカップリング剤による処理が効果的に行えるというものではない。

したがって、本発明は、高密度磁気記録のために超微粒子化を図った磁性粉末に対しても、その耐候性、耐酸化性を向上させ、高い保磁力、低いSFDを持ち、さらに塗料への相溶性および分散性に優れた超微粒子の磁性粉末を得ることを課題としたものである。

### 発明の開示

本発明者らは、前記の課題解決のために、シランカップリング剤の作用に着目して、粒子サイズが100nm以下の磁性粉末に対してシランカップリング剤による処理試験を繰り返してきたが、処理に供する磁性粉末の表面状態が適切であり且つ有機媒体中で理想的には超微粒子が単分散された状態が維持できれば、このような超微粒子であっても、個々の粒子表面全体にシランカップリング剤を被覆できることが明らかとなり、超微粒子であっても、高い保磁力および低いSFDを持ちながら優れた耐候性・耐酸化性を具備し、塗料への分散性のよい磁性粉末を得ることができた。

すなわち本発明によれば、シランカップリング剤で表面処理されたFeを主成分とする磁性粉末であって、

Co : Co / Fe の原子百分率で20～50at.%、

Al : Al / Fe の原子百分率で5～30at.%、

希土類元素R（Yを含む）の1種または2種以上 : R / Fe の原子百分率で4～20at.%、

を含み、

平均粒径 : 80nm未満、

TAP密度 : 0.7g/cm<sup>3</sup>以上、

発火温度 : 165℃以上、

酸素含有量 : 26wt%以下

であることを特徴とする磁性粉末を提供する。

さらに本発明によれば、Feを主成分とする磁性粉末であって、

透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 ( $V$ ) :  $1000\text{ nm}^3$  以上～  
 $15000\text{ nm}^3$  以下、

Si : Si / Fe の原子百分率で  $0.1 \sim 10\text{ at.}\%$ 、

C : C / Fe の原子百分率で  $0.5 \sim 40\text{ at.}\%$ 、

酸素含有量 :  $26\text{ wt}\%$  以下、

TAP 密度 :  $0.7\text{ g/cm}^3$  以上、

発火温度 :  $165^\circ\text{C}$  以上、

$\Delta\sigma_s$  (温度  $60^\circ\text{C}$  で相対湿度  $90\%$  の恒温恒湿下に 7 日間保持後の飽和磁化値  $\sigma_s$  の変化量 ( $\%$ )) :  $20\%$  以下、

飽和磁化値  $\sigma_s$  :  $140\text{ emu/g}$  未満、

保磁力と前記の粒子体積との間で下記の数 1 の関係、場合によっては  $\Delta\sigma_s$  および酸素含有量と粒子体積との間で下記の数 2 および数 3 の関係を満たす塗布型磁気記録媒体用の磁性粉末を提供する。

数 1 :  $H_c \geq 325 \times \ln(V) - 900$

数 2 :  $\Delta\sigma_s \leq -7.8 \times \ln(V) + 94$

数 3 : 酸素含有量  $\leq -4.2 \times \ln(V) + 55$

ただし、数 1 において、 $H_c$  は保磁力 (Oe)、 $V$  は透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 ( $\text{nm}^3$ ) を表す。

この磁性粉末は、好ましくは針状の鉄系合金磁性粒子からなり、

BET 法による比表面積 :  $60\text{ m}^2/\text{g}$  以上、

平均長軸長 :  $20 \sim 80\text{ nm}$ 、

Co 含有量 : Co / Fe の原子百分率で  $20 \sim 50\text{ at.}\%$ 、

Al 含有量 : Al / Fe の原子百分率で  $5 \sim 30\text{ at.}\%$

Y を含む希土類元素 (R) の含有量 : R / Fe の原子百分率で  $4 \sim 20\text{ at.}\%$  である。

このような鉄を主成分とする磁性粉末は、その製造の最終工程において、非酸化性雰囲気下で該磁性粉末を有機溶媒中に、下記の式に従う分散度  $\beta$  が  $10$  以下となるまで分散させた状態で、該磁性粉末とシランカップリング剤を反応させることによって得ることができる。

分散度  $\beta = D f l o c$  (動的光散乱法による溶媒中での粒子の平均体積) /  $D T E M$  (透過型電子顕微鏡により観察される平均体積)

そのさい、シランカップリング剤と反応させる磁性粉末は、その粒子表面に親水性のアルミナまたは Y を含む希土類元素の酸化物が分布した粒子からなるものであるのがよい。

本発明に従う磁性粉末は、後記の実施例で示すように、樹脂中に配向比 2.5 以上で分散した磁性層を形成することができる。その磁性層は、 $\Delta B m$  (温度 60 °C で相対湿度 90 % の恒温恒湿下に 7 日間保持後の  $B m$  の変化量 (%)) が 15 % 以下となり、磁性粉末の粒子体積 ( $V$ ) と磁性層の  $\Delta B m$ 、 $H c x$ 、 $S F D x$  または  $S Q x$  間で、それぞれ数 4、数 5、数 6 または数 7 の関係を満たすことができる。

数 4 :  $\Delta B m \leq -3.6 \times 1 n (V) + 40.5$

数 5 :  $H c x \geq 630 \times 1 n (V) - 3400$

数 6 :  $S F D x \leq 0.2 + 506 V^{-0.79}$

数 7 :  $S Q x \geq 0.065 L N (V) + 0.15$

#### 発明の好ましい態様

本発明に従う磁性粉末の好ましい態様は次のとおりである。

本発明が対象とする磁性粉末は、 $\alpha - F e$ 、 $F e - N i$ 、 $F e - C o$ 、 $F e - C o - N i$ 、 $F e - P t$ 、 $C o - P t$  等の合金粉末、合金以外の鉄系化合物たとえば炭化鉄、窒化鉄、酸化鉄などであってもよい。特に表面の反応性が高い磁性粉末である場合に本発明の効果が大きい。

磁性粉末の粒子形状としては、針状 (紡錘状、平針状も含む)、楕円状、粒状、球状など、特に形状に規定されるものではないので、あらゆる形状のものでもよいが、針状 (紡錘状、平針状も含む) のものを用いたとき、とくに平針状のときに本発明の効果が大きい。平針状とは特開平 10 - 340805 号公報に記載されている磁性粉末の平針状の定義と同じく、粒子の断面形状において、その最大短軸幅 / 最小短軸幅の断面比が 1 より大きいもの、好ましくは 1.3 より大きいものを言う。

磁性粉末の粒子の大きさについては、透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積が $1000 \sim 15000 \text{ nm}^3$ のものであるのがよい。粒子体積が $1000 \text{ nm}^3$ より小さすぎると、熱揺らぎによるスーパーパラ化（超常磁性発現）が発生したり、分散が困難となる。また $15000 \text{ nm}^3$ より大きくても電磁変換特性的に低ノイズ媒体として不適當となる。BET法に従う比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのがよい。これより小さいと、粒子が大きすぎ電磁変換特性的に低ノイズ媒体として不適當となる。

粒子形状が針状、紡錘状、平針状で、鉄を主成分とする強磁性合金粉末の場合には、長軸長 $20 \text{ nm}$ 以上 $100 \text{ nm}$ 以下、好ましくは $20 \text{ nm}$ 以上 $80 \text{ nm}$ 未満の強磁性合金粉末が好ましい。これを得るには、常法により得られた含水酸化鉄を $200 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で加熱脱水し、得られた針状酸化鉄粒子を出発原料とし、この出発原料を、水素ガスで常法のように $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱還元する。このFeを主成分とする強磁性鉄合金粉末には、諸特性向上のために通常用いられるAl、Si、Coなど、異種元素を粒子内部に含有させるか粒子表面に存在させることができる。Co、希土類元素、Alを含有する場合には、Feとの原子百分率で表して、Coについては $\text{Co}/\text{Fe}$ で $20 \sim 50 \text{ at.}\%$ 、Alについては $\text{Al}/\text{Fe}$ で $5 \sim 30 \text{ at.}\%$ 、Yを含む希土類元素（R）としては $\text{R}/\text{Fe}$ で $4 \sim 20 \text{ at.}\%$ の範囲にあるものがよい。とくに、AlおよびRをこの範囲で含有する場合には粒子表面がアルミナおよび希土類元素の酸化物が分布し、粒子表面全体が親水性を示すようになる。このことが、後述のシランカップリング剤処理において有利に作用する。なお、磁性粉体中の酸素の含有量は、粒子全体に対して $26 \text{ wt}\%$ 以下であるのがよい。

炭化鉄や窒化鉄等または合金との混在物からなる磁性粉末の場合には、炭化鉄や窒化鉄が安定相で形成されているもの、或いは準安定相で形成されているものなど、いずれの構成物質でも構わない。従来不安定とされていた構成物質であっても、本発明によるシランカップリング剤処理によって安定な状態へと変化させることが可能となる。

前記した磁性粉末を対象として本発明ではシランカップリング剤による表面処理を行なう。シランカップリング剤による磁性粉末の表面処理法としては、次の



2 種の方法が知られている。

- ①. 磁性粉末と特定のカップリング剤とを気相中で接触させることにより、粒子表面での重合反応を生起させるもの。
- ②. 磁性粉末を希薄溶液でスラリー化し、これに特定のカップリング剤を添加し、粒子表面で重合反応を生起させるか、またはカップリング剤含有の溶液に磁性粉末を添加して粒子表面で重合反応を生起させるもの。

①の気相中での処理は生産性は高いものの、超微粒子磁性粉末では均一性および緻密性の損なわれた被膜となりやすい。②の液中での処理は、①のものよりも均一で緻密な被膜の成形が可能であるが、前述したように、粒径が100 nm以下、特に80 nm以下の超微粒子では液中で2次粒子を形成しやすく、個々の粒子表面に均一にシランカップリング剤が被着しないという問題がある。

本発明においては、超微粒子の磁性粉末を対象として②の液中でのシランカップリング剤処理を行なうのであるが、個々の粒子を液中で単分散させ且つ粒子表面をシランカップリング剤で表面処理するために、A) 磁性粉末を有機溶媒に分散度 $\beta$ が10以下となるように分散させる手段を講じ、且つB) 表面処理する前の磁性粒子の表面全体が親水性を示すような対策を施す。

本発明の磁性粒子の表面処理法は、磁性粉末を有機溶媒中に分散させ、そこにシランカップリング剤を添加し、その後、水を用いて加水分解反応を進行させることで、そのシラノールを磁性粒子の表面に作用させ、次いで適度に加熱して脱水縮合して粒子表面で重合させるのであるが、まず、前記Aのように、磁性粉末を有機溶媒中に分散させた分散液が、分散度 $\beta$ 10以下となるように制御する。ここで、分散度 $\beta$ とは、D f l o c（動的光散乱法による溶媒中での粒子の平均体積）と、D T E M（透過型電子顕微鏡写真より求められる粒子の平均体積）の比、すなわちD f l o c / D T E Mの値を意味する。この値は、実際の1次粒子に対して、液中で複数粒子が凝集している2次粒子が、どれだけの大きさとなっているかの割合を表している。

動的光散乱法による粒子体積の算出の原理は次のとおりである。粒径が約1.4 nm～5  $\mu$ mの範囲ある粒子は、溶液中で、並進・回転等のブラウン運動により、その位置、方位、形態を時々刻々変えており、これらの粒子にレーザー光を照射

し、出てくる散乱光を検出すると、その粒子のブラウン運動の速度（拡散係数）が得られ、さらには粒子の大きさを知ることができる。この測定原理を用いて、D f l o c の測定を行う。後記の実施例では堀場製作所製の動的散乱式粒度分布計 L B - 5 0 0 を用いて測定を行っている。

透過型電子顕微鏡写真によりも求める粒子体積については、写真倍率 1 0 万倍以上の写真を複数枚準備し、そこから、4 0 0 個以上の粒子に対して、個々の粒子サイズの測定を行う。針状、紡錘、平針状等の粒子については、算出された平均長軸長と平均短軸長から、円柱近似として、平均粒子体積を算出。球状粒子については、その測定半径から算出する。その他の形状粒子についても同様な数学的手法を用いて算出を行う。

他方、前記 B のように、A 1 および Y を含む希土類元素（R）を含有した磁性粉末は、粒子表面がアルミナおよび希土類元素の酸化物が分布し、粒子表面全体が親水性を示すようになる。したがって、A 1 および R を含有した前駆物質を還元することによって得られた F e を主成分とする磁性粉末は、その粒径がたとえば 1 0 0 n m 以下、場合によっては 8 0 n m 未満、さらには 5 0 n m 以下であっても、有機溶媒中において、シランカップリング剤の O R 基と粒子の全表面的に反応しやすい状態が形成され、しかも前記の分散度  $\beta$  が 1 0 以下の 1 次粒子の単分散状態に近い状態では、ここにシランカップリング剤が投入されると、1 次粒子の全表面に、すなわち単分散している個々の粒子の表面の全体にシランカップリング剤の O R 基が反応して被着する。

シランカップリング剤を添加する前の磁性粉末と有機溶媒との混合液の分散度  $\beta$  を 1 0 以下にする手段並びにその後の処理手順としては、次の処法が好適である。

(1) 酸素を遮断した有機溶媒中に磁性粉末を投入し、分散手段としてサンドグラインダー（湿式アトライター）を用いて分散処理を行ったうえ、ここにシランカップリング剤を投入し、次いで純水の添加により加水分解反応を進行させ、さらに攪拌を続け、それをろ過、洗浄後に乾燥する方法。

(2) 前記(1) のサンドグラインダーに代えて湿式ジェットミル（アルティマイザー：スラリーに高圧をかけそれらを衝突させて分散する方式）を分散手段として

用いる方法。

(3) 前記(1) のサンドグラインダーに代えて高速攪拌型ホモジナイザーを分散手段として用いる方法。

(4) 前記(1) のサンドグラインダー代えて超音波（超音波槽、超音波ホモジナイザー等）を分散手段として用いる方法。

(5) 前記の(1) ～(4) の分散手段を2種以上組み合わせる方法。

これら(1) ～(4) の分散手段のいずれも本発明で採用できるが、シランカップリング剤投入前の分散度 $\beta$ が10以下にできることが肝要である。(4) の分散手段としてはコトブキ技研工業製の0.05～0.1mmビーズ対応型超分散機がよい。

本発明で用いるシランカップリング剤は下記の一般式で示される。



R' はビニル基、エポキシ基、スチル基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基、クロロプロピル基等の有機官能グループを表し、ORはSiに結合している加水分解性のアルコキシ基もしくはアルキル基を示す。シランカップリング剤の作用としては、親水性の磁性粒子の表面とOR側が強固に結び付き、有機官能基が塗料の樹脂と結び付き、磁性粉末－シランカップリング剤－樹脂の強固な結び付きができる。

本発明においてR' は、上記いずれでもよいが、好ましくは、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基であり、さらに好ましくは、アミノ基、メタクリル基があげられ、メタクリル基が最も優れた効果を示す。ただしR' については、磁性層を形成するのに使用される樹脂の種類に応じて選択する使い方をすることができる。OR基としては、メトキシ基、エトキシ基などのいずれでもよく、好ましくは、メトキシ基があげられる。また、その反応性を制御するためには、OR基部分をアルキル基に変更し、反応性を低下した使い方をすることができる。シランカップリング剤の量は、適用する磁性粉末の比表面積（BET値）に応じて決めるのがよい。

磁性粉末をシランカップリング剤で表面処理するさいに使用する分散媒としての有機溶媒としては、アルコール類、ポリオール類、ケトン類などの使用が可能

である。使用するカップリング剤との相溶性に合わせ、使用する有機溶媒を選択する。アルコールを用いる場合は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール好ましくは、メタノール、エタノール、2-プロパノールを用いることができる。なお処理系に、触媒的な作用を示すアンモニア、酢酸、塩酸などを微量添加することによって加水分解反応速度を制御することができる。分散処理の時間については、個々の分散装置により異なるが分散度 $\beta$ が所定の値以下になる条件に設定すればよい。適切な分散装置を選択しなければ、時間をかけても、目的とする分散状態が得られない。

このようにしてシランカップリング剤に表面処理された磁性粉末は、粒径が100 nm以下、好ましくは80 nm未満、場合によっては50 nm以下の超微粒子であっても、個々の粒子表面が処理被膜で均一に被覆されていることより、①個々の粒子間結合が減り、粒子が孤立化され、②有機化合物との反応性に優れた反応基が粒子表面全体を覆っているので、塗料、樹脂との相溶性が大きく改善できている。すなわち、①によって磁性粒子1つ1つの凝集（繋がり）が減ることで、磁性塗料への分散性が優れた磁性粉末となる。また②により表面が疎水性となることで、樹脂との親和性がよくなると共に、樹脂との反応性が良好となり、これらの総合的な効果として、磁性粉末の塗料中での分散が極めて改善される。

このように、本発明による磁性粉末は、個々の粒子が孤立化（単分散）してTAP密度が非常に高いという特徴を有し、またトルエン中での磁性粉末の分散性が非常に優れるという特徴を有し、且つ樹脂吸着量が高いという特徴を有する。

すなわち本発明に従う磁性粉末はTAP密度が0.7以上、好ましくは0.8以上、さらに好ましくは0.9以上である。TAP密度が高ければ高いほど、粉末としての嵩が低いこと、つまり2次粒子が少なく単分散していることを表し、より充填された粉末となっている。このために塗料化した場合に分散が良好となる。またTAP密度が高いほど、テープになった際のパッキング（充填率）が上昇する傾向があり、このため高密度記録媒体用磁性粉として特に好適である。

本発明に従う磁性粉末は、トルエン500 mL中に磁性粉末3 gを分散させて静置したさいに、磁性粉末の沈降速度が1 cm/5時間以下となる。沈降速度が遅いほど、疎水性溶媒、疎水性樹脂に対しての相溶性が良好で分散状態が保たれ

ていることを示している。つまり、テープ化する際の塗料化において、一般的に疎水性を示す塗料に対して、非常になじみ易く、分散が進み易いことを示している。シランカップリング剤で処理する前の磁性粉末ではその沈降速度が $12\text{ cm}/5\text{ 時間}$ 以上を示していたとしても（すなわち疎水性溶媒となじみが悪いものであっても）、本発明に従ってシランカップリング剤処理すると沈降速度が $1\text{ cm}/5\text{ 時間}$ 以下となる。

さらに、本発明に従う磁性粉末は、塩化ビニル樹脂（MR-110）吸着量が $0.6\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上となり、好ましくは $0.7\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上を示す。ウレタン樹脂（UR-8200）吸着量では $1.1\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上となり、好ましくは $1.3\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上を示す。すなわち、本発明の磁性粉末はシランカップリング剤で表面処理されていることより、表面が親油性となり、このような高い樹脂吸着量を示す。したがって、この磁性粉末は塗料になじみ易く分散が良好で、かつ樹脂との接着性が改善されるので塗膜強度も高くなる。

本発明に従う磁性粉末は、透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積は $1000\sim15000\text{ nm}^3$ 、好ましくは $1000\sim13000\text{ nm}^3$ 、さらに好ましくは $1000\sim10000\text{ nm}^3$ 以下である。平均粒径としては、粒子体積が前記の範囲に入るのに加え、 $20\sim110\text{ nm}$ 、好ましくは $20\sim80\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $20\sim70\text{ nm}$ である。針状粒子（紡錘形、平針状を含む）における平均粒径とは平均長軸長を指し、球状粒子であればその直径を指す。粒径ひいては粒子体積が小さすぎると、熱揺らぎによるスーパーパラ化による磁気特性の低下、分散が困難などの理由で、粒子サイズには下限があり、逆に大きすぎても、電磁変換特性的に低ノイズ媒体として本発明の目的に合致しない。

本発明に従う磁性粉末は、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が小さいと、一般に粒子が大きくなり電磁変換特性的に低ノイズ媒体として不適当となる。

本発明に従う磁性粉末は、シランカップリング剤で表面処理されている関係上、シランカップリング剤中のSiおよびCが粒子表面に残存している。そのSi含有量としては、Si/Feの原子百分率で $0.1\sim10\text{ at.}\%$ 、好ましくは、 $0.2$

～7 at.%、さらに好ましくは0.3～5 at.%である。このSi量が多すぎるとカップリング剤の重合反応が進みすぎて分散性の低下につながる。Cの含有量としてはC/Feの原子百分率で0.5～40 at.%、好ましくは、5～35 at.%、さらに好ましくは、10～33 at.%である。C量が多すぎると、表面皮膜層が必要以上に厚くなりすぎ、分散性の悪化および塗膜中の磁性粉のパッキングが悪くなるのノイズの悪化を引き起こすので好ましくない。

その他の含有成分としてCo、Yを含む希土類元素(R)、Alを含有する場合には、以下の組成範囲であるのがよい。Co含有量はCo/Feの原子百分率で20～50 at.%、好ましくは20～45 at.%さらに好ましくは20～40 at.%であり、この範囲の含有により飽和磁化値および耐酸化性が向上する。Al含有量は、Al/Feの原子百分率で5～30 at.%、好ましくは5～25 at.%であり、この範囲の含有により優れた形状保持効果を示す。R含有量はR/Feの原子百分率で4～20 at.%、好ましくは6～15 at.%であり、この範囲の含有により優れた形状保持効果を示す。そして、前述のように、RおよびAlの含有によって、粒子表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびR酸化物が分布することになり、これがシランカップリング剤による表面処理のさいにシランカップリング剤のOR基との反応性の向上に大きく寄与する。

磁性粉体中の酸素は、粒子表面に形成される酸化膜中の酸素が主であるが、粒子全体に対して2.6 wt%以下がよく、好ましくは2.3 wt%以下、さらに好ましくは2.0 wt%以下であり、最も望ましくは1.8 wt%以下である。本発明によれば粒子表面をシランカップリング剤で表面処理することで、粒子表面に形成される酸化膜の量(体積)を小さくすることができ、その結果、酸化膜による磁気特性低下を軽減することができる。微粒子になるほど比表面積が増加するので、表面酸化膜の占める1粒子あたりの体積割合は増加することになるが、本発明によれば微粒子であっても、酸化膜の体積割合を減少(低酸素含有量)させることができる。その関係を示したのが次の数3の式であり、本発明に従う磁性粉末の酸素含有量は粒子体積との関係で数3を満たす。

数3：酸素含有量(wt%)  $\leq -4.2 \times LN(V) + 5.5$

Vは透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積(nm<sup>3</sup>)を表す。

本発明の磁性粉末は、磁気特性として $H_c$  1345 Oe 以上、好ましくは1500 Oe 以上、さらに好ましくは1700 Oe 以上を示し、前記の酸化膜低減による磁気特性の向上によって微粒子であっても磁気特性が改善されることにより、以下の数1の関係を満足する。

$$\text{数1: } H_c \geq 325 \times LN(V) - 900$$

$H_c$  は保磁力 (Oe)、 $V$  は透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 ( $\text{nm}^3$ ) である。

さらに、本発明の磁性粉末は、飽和磁化値  $\sigma_s$  が  $140 \text{ emu/g}$  未満、好ましくは  $130$  未満である。近年の高記録密度対応磁気記録媒体用ヘッドは、高感度なMRヘッド、GMRヘッドを使用していることより、必要以上に高い  $\sigma_s$  はヘッド能力の低下やノイズの増加を生じてしまうことより、 $\sigma_s$  は記録信号が読み取れる必要最低限あればよく、この点で本発明の磁性粉末の  $\sigma_s$  はこの要求を満たすことができる。

$\Delta \sigma_s$  (温度  $60^\circ\text{C}$  で相対湿度  $90\%$  の恒温恒湿下に7日間保持後の飽和磁化値  $\sigma_s$  の変化量 (%)) は  $20\%$  以下、好ましくは  $12\%$  以下、さらに好ましくは  $9\%$  以下、場合によっては  $7\%$  以下である。微粒子ほど比表面積が増加し且つ表面が活性となるので、従来の微粒子では  $\Delta \sigma_s$  の値も大きいものとなっていたが、本発明によれば従来のものよりも耐候性、耐酸化性が向上するので、粒子体積と  $\Delta \sigma_s$  の間で数2の関係を満足する。

$$\text{数2: } \Delta \sigma_s \leq -7.8 \times LN(V) + 94$$

$\Delta \sigma_s$  は%表示、 $V$  は透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 ( $\text{nm}^3$ ) である。

本発明に従う磁性粉末は、発火温度が  $165^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $170^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $180^\circ\text{C}$  以上である。本発明の磁性粉末は、表面に酸化バリア層が形成されているため、外部からの酸素の進入を抑制でき、従来のものよりも発火温度を非常に高くすることができる。

さらに、本発明に従う磁性粉末は、テープ化した場合の耐酸化性指標である  $\Delta B_m$  (温度  $60^\circ\text{C}$  で相対湿度  $90\%$  の恒温恒湿下に7日間保持後の  $B_m$  の変化量 (%)) が  $15\%$  以下、好ましくは  $13\%$  以下、さらに好ましくは  $10\%$  以下で

あり、前記の $\Delta\sigma_s$ と同様に、以下のように粒子体積と $\Delta B_m$ の間で数4の関係を満足する。

$$\text{数4: } \Delta B_m \leq -3.6 \times \text{LN}(V) + 40.5$$

$\Delta B_m$ は%表示、 $V$ は透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積( $\text{nm}^3$ )である。数2と数4から明らかなように、 $\Delta\sigma_s > \Delta B_m$ である。このことは個々の孤立粒子となっても、その1つ1つの粒子表面にシランカップリング剤による被膜処理が均一になされているので、耐酸化性が維持されることを示している。言い換えると、本発明のように均一な被膜形成ができない場合には、テープ化されて粒子が1つ1つになったときに、被膜形成がなされていない部分から酸化が進み、 $\Delta B_m$ が悪いものになってしまう。

磁性層(テープ化したとき)の $H_{cx}$ 、 $SFD_x$ 、 $SQ_x$ は、粒子の大きさによって左右されるので、粒子の大きさを示す粒子体積を変数とし、 $H_{cx}$ 、 $SFD_x$ 、 $SQ_x$ をその変数を含む関係式で表すことができる。本発明に従う磁性粉末の特性としては、これを一定の条件でテープ化したとき(テープ化の条件は下記の実施例で示すものとする)、以下のような関係式を満足する。

$$\text{数5: } H_{cx} \geq 630 \times \text{LN}(V) - 3400$$

$$\text{数6: } SFD_x \leq 0.2 + 506 \times V^{-0.79}$$

$$\text{数7: } SQ_x \geq 0.065 \times \text{LN}(V) + 0.15$$

$H_{cx}$ (Oe)、 $SFD_x$ と $SQ_x$ は無次元数、 $V$ は透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積( $\text{nm}^3$ )である。

数5～6のように、本発明の磁性粉末をテープ化した場合、高 $H_c$ 、低 $SFD_x$ 、高 $SQ_x$ が得られるのは、個々の粒子が分散し易くなり、それを磁場配向させてテープ化した場合に、すばらしい配向性を示すことに起因している。

以下に実施例により本発明をさらに説明するが、本明細書で言う磁性粉末の粉体特性やテープ特性の評価は、次の試験方法による。

〔粉体特性を評価する試験方法〕

粒子サイズの測定：透過型電子顕微鏡での倍率10万倍以上の写真を複数枚準備し、そこから400個以上の粒子に対して、個々の粒子サイズの測定を行い、そ



の平均値を用いる。

粒子体積の測定：針状、紡錘、平針状等の粒子については、前記の粒子サイズの測定により算出された平均長軸長と平均短軸長から、円柱近似として、平均粒子体積を算出。球状粒子については、その測定半径から算出した。その他の形状粒子についても同様な数学的手法を用いて算出を行う。

粒子形状の測定：針状粒子における断面比評価については、写真倍率10万倍以上の電子顕微鏡写真撮影時に、試料台を傾けながら、同一粒子部分を複数撮影し、その最小短軸幅と最大短軸幅を測定し、その最大短軸幅／最小短軸幅を断面比とし、この断面比が1より大きいものを平針状とする。

TAP密度の測定：ガラス製のサンプルセル（5mm径×40mm高さ）に磁性粉末を入れ、タップ高さ10cmとして、200回行って測定を行う。

酸素含有量の測定：LECO製酸素窒素計を用いて測定を行う。

磁気特性の測定：VSMを用いて、最大10kOeの印加磁場で測定する。

磁性粉末の耐酸化性（ $\Delta\sigma_s$ ）の測定：恒温恒湿器内で60℃、90%RHにおいて一週間保存後、保存前後の飽和磁化値 $\sigma_s$ の変化量%を算出する。

磁性粉末の発火温度の測定：TG／DTAを用いて、大気中で常温から10℃／分で加熱していき、そのときに発火する温度を発火温度として評価する。

比表面積の測定：BET法で測定する。

磁性粉末のトルエン中での沈降速度の測定：磁性粉末3gとトルエン500mLを混合したスラリー液を、500mL／分で超音波ホモジナイザーに循環させて分散処理を2時間行う。得られた分散液を50cc試験管にて5時間静置させたときの沈降物最上部位位置を測定する。すなわち沈降物の最上部位位置がどれだけの距離を低下したかを測定することで、その移動距離／5時間で沈降速度を算出する。

磁性粉末の樹脂吸着量の測定

(1) 塩化ビニル樹脂吸着量の測定：磁性粉末1gを、塩ビ系樹脂（MR-110）の1%の溶液16.75g（溶剤としてMEK：トルエン＝1：1のものを使用）に添加し、遠心ボールミルで450rpm、1時間混合させた後、30℃で3日間保持する。遠心分離（4000rpm）により試料粉末を沈ませ、上澄み液を

除去し、固形物を取り出す。この固形分を洗浄するため、さらに溶剤（MEK：トルエン＝1：1）20 mLを添加し、混合させた後、25℃で2日間保持し、遠心分離（4000 rpm）により上澄み液を除去し、固形物を取り出す。この固形物を乾燥し、蛍光X線装置で塩素と鉄の強度比（Cl／Fe）を求める。そのさい、予め既知量のMR-110を含むサンプルを用いて検量線を作成しておき、この検量線により、磁性粉末の単位重量あたりのMR-110吸着量を算出し、その値を比表面積（BET値）で割り、比表面積当たりの吸着量として算出する。

(2) ウレタン樹脂吸着量の測定：磁性粉末2 gとポリウレタン樹脂（UR-8200）の2%溶液4 g（溶剤としてMIBKを使用）を、ビーズ（2φ）30 gと共に遠心ボールミルで450 rpm、1時間混合し、さらに前記のポリウレタン樹脂2%溶液を11 g添加し、450 rpm、30分間混合する。その後、遠心分離（4000 rpm、30分）により試料粉末を沈ませ、上澄み液5 gを分取し、この上澄み液を乾燥させた後の重量を測定して、磁性粉末単位重量あたりのウレタン樹脂（UR8200）の吸着量を算出し、その値を比表面積BET値で割った値を比表面積当たりの吸着量として算出する。

〔テープ特性を評価する試験方法〕

#### (1) 磁性塗料の作成

磁性粉末0.500 gを秤量し、ポット（内径45 mm、深さ13 mm）へ入れる。蓋を開けた状態で10分間放置する。次にビヒクル〔塩ビ系樹脂MR-110（22 wt%）、シクロヘキサノン（38.7 wt%）、アセチルアセトン（0.3 wt%）、ステアリン酸nブチル（0.3 wt%）、メチルエチルケトンMEK（38.7 wt%）の混合溶液〕をマイクロピペットで0.700 mL採取し、これを前記のポットに添加する。すぐにスチールボール（2φ）30 g、ナイロンボール（8φ）10個をポットへ加え、蓋を閉じ10分間静置する。その後、このポットを遠心式ボールミル（FRITSCH P-6）にセットし、ゆっくりと回転数を上げ、600 rpmにあわせ、60分間分散を行う。遠心式ボールミルが停止した後、ポットを取り出し、マイクロピペットを使用し、あらかじめMEKとトルエンを1：1で混合しておいた調整液を1.800 mL添加する。再度、遠

心式ボールミルにポットをセットし、600 rpmで5分間分散し、分散を終了する。

## (2) 磁気テープの作成

前記の分散を終了したあと、ポットの蓋を開け、ナイロンボールを取り除き、塗料をスチールボールごとアプリーケーター (55  $\mu\text{m}$ ) へ入れ、支持フィルム (東レ株式会社製のポリエチレンフィルム：商品名15C-B500：膜厚15  $\mu\text{m}$ ) に対して塗布を行う。塗布後、すばやく、5.5 kGの配向器のコイル中心に置き、磁場配向させ、その後乾燥させる。

## (3) テープ特性の評価試験

磁気特性の測定：得られたテープについてVSMを用いて、その保磁力 $H_c$ 、 $SFD$ 、 $SQ$ の測定を行う。

テープの耐酸化性 ( $\Delta B_m$ ) の測定：恒温恒湿器内で60℃、90%RHにおいて一週間保存後、保存前後の $B_m$ の変化量%を算出する。

テープの表面平滑性 (表面粗度 $R_a$ ) の測定：株式会社小坂研究所製の3次元微小形状測定機 (ET-30HK) を用いて、テープ表面の $R_a$  (粗度) を測定する。

## 実施例

### 〔実施例1〕

密閉性の良い蓋付き1リットルビーカーに、2-プロパノール67.9 gを投入し、攪拌しつつ、その液中に窒素 (1リットル/分) を吹き込んで溶存酸素をパージし、ビーカー上部空間の気相の酸素濃度を0.1%以下とした。この窒素の吹き込みと攪拌は、以後、反応終了まで続ける。

そこに、表1にその特性を示した磁性粉Aを6 g、大気に触れないようにしてビーカーに投入し、10分間の攪拌のあと、ビーカーから液の一部を連続的に抜き出し、その液が循環式のサンドグライNDER装置を通り、その後ビーカーに戻されるという循環を連続的行わせせる分散処理を60分間続けた。そのさい、サンドグライNDER装置内には、径が0.1  $\mu\text{m}$ の微小ジルコニアビーズが充填率85%で装填されており、また、ビーカーでの攪拌は2000 rpmの高速回

転を続けた。

この分散処理後の液の一部を分取し、動的光散乱法により溶媒中での粒子の平均体積の測定を行った。他方、前記の分取を終えたら直ちに残りの分散液に対して、濃度 3 w t % のカップリング剤（ $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）を、磁性粉末の S i / F e が 2 a t % となるに必要な量で投入し、さらに前記と同様の分散処理を 60 分間続け、次いで純水を 6.3 g 投入し、加水分解反応を進めつつ熟成を 120 分間行った。この加水分解と熟成の間も前記の攪拌と液循環による分散処理を継続した。

この処理の後、得られた分散液をテフロンメンブランフィルターを用いてろ過し、2-プロパノール洗浄を行った。次いで、得られた湿った磁性粉末を造粒し、100℃で8時間かけて十分に乾燥処理を行った。このろ過から乾燥までの間も、窒素雰囲気中で処理をおこなった。

得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

#### 〔実施例2〕

磁性粉Aに代えて、表1にその特性を示した磁性粉Bを使用し、且つ分散処理に用いた液循環式のサンドグライNDER装置に代えて液循環式の超音波ホモジナイザーを用いた以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

#### 〔実施例3〕

磁性粉Aに代えて、表1にその特性を示した磁性粉Cを使用し、サンドグライNDER装置に循環する分散時間を60分から420分に延長した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

#### 〔実施例4〕

サンドグライNDER装置に代えて湿式ジェットミル（アルティマイザー）を用いた以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

#### 〔比較例1〕

サンドグライNDER装置に代えて遊星ボールミルを用いた以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔比較例2〕

サンドグライNDER装置に代えてタービン羽付き回転攪拌装置を用いた以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔実施例5〕

サンドグライNDER装置に循環する分散時間を60分から420分に延長した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔比較例3〕

サンドグライNDER装置に循環する分散時間を60分から20分に短縮した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔実施例6〕

シランカップリング剤の添加量を、磁性粉末のSi/Feが2at%となるに必要な量から、Si/Feが1at%となるに必要な量に変更した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔実施例7〕

シランカップリング剤の添加量を、磁性粉末のSi/Feが2at%となるに必要な量から、Si/Feが5at%となるに必要な量に変更した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表1～2に示した。

〔実施例8〕

シランカップリング剤をγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランからγ-アミノプロピルトリエトキシシランに変更した以外は、実施例1を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果

を表 1 ～ 2 に示した。

〔実施例 9〕

シランカップリング剤を  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランから  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランに変更した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表 1 ～ 2 に示した。

〔比較例 4〕

磁性粉 A を、120℃、酸素濃度 1000 ppm の窒素ガス中で 100 分間酸化反応させることにより、磁性粉 A の各粒子表面に酸化膜を成長させた。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表 1 ～ 2 に示した。

〔比較例 5〕

磁性粉 B を、120℃、酸素濃度 1000 ppm の窒素ガス中で 100 分間酸化反応させることにより、磁性粉 A の各粒子表面に酸化膜を成長させた。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表 1 ～ 2 に示した。

〔実施例 10〕

磁性粉 A に代えて、表 1 にその特性を示した紡錘形の磁性粉 D を使用した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表 1 ～ 2 に示した。

〔比較例 6〕

磁性粉 A に代えて、表 1 にその特性を示した R 含有量の少ない磁性粉 E を使用した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた磁性粉末について、その粉体特性とテープ特性を評価し、その結果を表 1 ～ 2 に示した。



表2

|      | 粉体特性          |                                    |                                    |                         | テープ特性                   |                         |                         |                         | テープ磁性特性                 |                         |                         |                         | 耐腐性                     |                         |
|------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|      | 沈降速度<br>cm/5h | 吸着特性<br>磁性系吸着<br>mg/m <sup>2</sup> | 吸着特性<br>磁性系吸着<br>mg/m <sup>2</sup> | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ | 耐腐性<br>$\Delta\sigma s$ |
|      |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 磁性粉A | 14.0          | 0.4                                | 0.9                                | 19.2                    | 132.7                   | 2645                    | 0.40                    | 0.80                    | 1.8                     | 8.4                     | 8.9                     |                         |                         |                         |
| 比較例  | 4             | 14.0                               | 0.4                                | 0.9                     | 163.2                   | 2624                    | 0.60                    | 0.73                    | 1.6                     | 9.3                     | 5.4                     |                         |                         |                         |
| 実施例  | 1             | 0.3                                | 0.7                                | 1.5                     | 9.2                     | 187.2                   | 2787                    | 0.26                    | 0.91                    | 3.0                     | 4.3                     | 5.0                     |                         |                         |
| 磁性粉B | 14.0          | 0.4                                | 0.8                                | 22.6                    | 133.7                   | 2570                    | 0.52                    | 0.85                    | 2.2                     | 9.2                     | 9.7                     |                         |                         |                         |
| 比較例  | 5             | 14.0                               | 0.4                                | 0.8                     | 9.0                     | 160.2                   | 2621                    | 0.68                    | 0.86                    | 2.4                     | 9.5                     | 5.4                     |                         |                         |
| 実施例  | 2             | 0.3                                | 0.7                                | 1.3                     | 8.9                     | 186.3                   | 2724                    | 0.47                    | 0.89                    | 2.8                     | 4.9                     | 5.1                     |                         |                         |
| 磁性粉C | 14.0          | 0.4                                | 0.8                                | 21.0                    | 124.1                   | 2276                    | 0.88                    | 0.81                    | 2.2                     | 11.3                    | 11.8                    |                         |                         |                         |
| 比較例  | 3             | 0.4                                | 0.7                                | 1.2                     | 11.8                    | 169.9                   | 2389                    | 0.86                    | 0.85                    | 2.5                     | 5.7                     | 8.6                     |                         |                         |
| 実施例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 実施例  | 4             | 0.1                                | 0.9                                | 1.7                     | 3.1                     | 198.2                   | 3043                    | 0.22                    | 0.93                    | 3.4                     | 3.2                     | 1.7                     |                         |                         |
| 比較例  | 1             | 2.6                                | 0.6                                | 1.0                     | 16.0                    | 142.0                   | 2769                    | 0.34                    | 0.87                    | 2.5                     | 7.8                     | 8.2                     |                         |                         |
| 比較例  | 2             | 4.2                                | 0.5                                | 1.0                     | 18.0                    | 135.0                   | 2756                    | 0.36                    | 0.87                    | 2.4                     | 8.0                     | 9.1                     |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 実施例  | 5             | 0.3                                | 0.9                                | 1.7                     | 6.1                     | 191.3                   | 2830                    | 0.24                    | 0.92                    | 3.2                     | 4.8                     | 3.4                     |                         |                         |
| 比較例  | 3             | 3.8                                | 0.5                                | 1.0                     | 17.0                    | 141.0                   | 2806                    | 0.34                    | 0.88                    | 2.5                     | 7.4                     | 8.8                     |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 実施例  | 6             | -                                  | -                                  | -                       | 9.8                     | 181.0                   | 2911                    | 0.32                    | 0.91                    | 3.0                     | 4.4                     | 6.8                     |                         |                         |
| 実施例  | 7             | -                                  | -                                  | -                       | 9.7                     | 175.4                   | 2814                    | 0.32                    | 0.82                    | 2.2                     | 6.3                     | 7.4                     |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 実施例  | 8             | -                                  | -                                  | -                       | 11.4                    | 171.2                   | 2918                    | 0.31                    | 0.91                    | 3.1                     | 6.9                     | 9.3                     |                         |                         |
| 比較例  | 9             | -                                  | -                                  | -                       | 12.3                    | 174.0                   | 2792                    | 0.33                    | 0.88                    | 2.7                     | 7.4                     | 8.2                     |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 磁性粉D | 14.0          | -                                  | -                                  | -                       | 20.1                    | 135.3                   | 2531                    | 0.45                    | 0.80                    | 1.9                     | 10.3                    | 9.7                     |                         |                         |
| 比較例  | 10            | 0.4                                | -                                  | -                       | 9.6                     | 184.0                   | 2690                    | 0.31                    | 0.89                    | 2.9                     | 6.6                     | 6.4                     |                         |                         |
| 比較例  |               |                                    |                                    |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
| 磁性粉E | 14.0          | -                                  | -                                  | -                       | 18.0                    | 131.0                   | 2111                    | 0.70                    | 0.75                    | 1.6                     | 12.0                    | 10.7                    |                         |                         |
| 比較例  | 6             | 7.0                                | -                                  | -                       | 14.0                    | 163.1                   | 2194                    | 0.66                    | 0.78                    | 1.9                     | 9.0                     | 11.1                    |                         |                         |



表1～2の結果から次のことがわかる。

A) シランカップリング剤の処理を行なうと、粒径が70 nm以下の微粒子であっても、タップ密度は0.7以上に向上し、ほぼ単分散した状態の粉体となることがわかる。

B) 粒径が小さく且つ粒子体積が小さい微粒子ほど、分散が難しくなっている傾向が見られるが、分散度 $\beta$ を10以下の条件でシランカップリング剤処理すれば、70 nm以下の微粒子でもテープ配向度(OR)が2.5以上を示すような良好な分散性の磁性粉が得られる。

C) 分散度が $\beta \leq 10$ の条件下でシランカップリング剤の処理を行うと、テープのHc<sub>x</sub>、SF<sub>D</sub><sub>x</sub>、SQ<sub>x</sub>、ORが向上し、且つ表面平滑性Raも向上する。また磁性粉の耐酸化性についても、 $\Delta\sigma_s$ 、 $\Delta B_m$ が低下することに加えて発火温度も高くなり、大きな改善が見られる。

D) 比較例4と5は、表面の酸化皮膜の厚さを厚くして耐酸化性を改善したものであるが、同等レベルもしくはそれ以上の $\Delta\sigma_s$ の耐酸化性を示す本発明の実施例の方が、テープのHc、SF<sub>D</sub>、SQ<sub>x</sub>において優れた特性を示し、発火温度も高くなり、耐酸化性とテープ特性が同時に向上している。

以上説明したように、本発明によれば、粒径が100 nm以下、場合によっては70 nm以下の微粒子からなる強磁性粉末であっても、タップ密度が高く(タップ密度 $\geq 0.7 \text{ g/cm}^3$ ) 且つ耐候性に優れ、テープ化したときにも配向性の優れた強磁性粉末が得られた結果、高密度磁気記録媒体として保存安定性に優れ、電磁変換特性にも優れた磁気記録媒体を得ることができる。

## 請求の範囲

1. シランカップリング剤で表面処理されたFeを主成分とする磁性粉末であって、

Co : Co/Feの原子百分率で20～50at.%,

Al : Al/Feの原子百分率で5～30at.%,

希土類元素R (Yを含む) の1種または2種以上 : R/Feの原子百分率で4～20at.%, を含み、

平均粒径 : 80nm未満、

TAP密度 : 0.7g/cm<sup>3</sup>以上、

発火温度 : 165℃以上、

酸素含有量 : 26wt%以下

であることを特徴とする磁性粉末。

2. Feを主成分とする磁性粉末であって、

透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 (V) : 1000nm<sup>3</sup> 以上～15000nm<sup>3</sup> 以下、

Si : Si/Feの原子百分率で0.1～10at.%,

C : C/Feの原子百分率で0.5～40at.%,

酸素含有量 : 26wt%以下、

TAP密度 : 0.7g/cm<sup>3</sup>以上、

発火温度 : 165℃以上、

$\Delta\sigma_s$  (温度60℃で相対湿度90%の恒温恒湿下に7日間保持後の飽和磁化値 $\sigma_s$ の変化量 (%)) : 20%以下、

飽和磁化値 $\sigma_s$  : 140emu/g 未満、

保磁力と前記の粒子体積との間で下記の数1の関係を満たす塗布型磁気記録媒体用の磁性粉末。

数1 :  $H_c \geq 325 \times 10^3 (V) - 900$

ただし、数1において、 $H_c$ は保磁力 (Oe)、Vは透過型電子顕微鏡写真から算出される粒子体積 (nm<sup>3</sup>) を表す。

3.  $\Delta\sigma_s$  と粒子体積 (V) との間で数2の関係を満たし、且つ酸素含有量と粒

子体積（V）との間で数3の関係を満たす請求の範囲2に記載の磁性粉末。

数2： $\Delta\sigma_s \leq -7.8 \times 10^{-4} \ln(V) + 9.4$

数3：酸素含有量 $\leq -4.2 \times 10^{-4} \ln(V) + 5.5$

4. 磁性粉末が針状の鉄系合金磁性粒子からなり、

BET法による比表面積： $60 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、

平均長軸長： $20 \sim 80 \text{ nm}$ 、

Co含有量：Co/Feの原子百分率で $20 \sim 50 \text{ at.}\%$ 、

Al含有量：Al/Feの原子百分率で $5 \sim 30 \text{ at.}\%$ 、

Yを含む希土類元素（R）の含有量：R/Feの原子百分率で $4 \sim 20 \text{ at.}\%$ である請求の範囲2または3に記載の磁性粉末。

5. 粒子の形状が平針状である請求の範囲1ないし4のいずれかに記載の磁性粉末。

6. トルエン $500 \text{ mL}$ 中に磁性粉末 $3 \text{ g}$ を分散させたさいに、磁性粉末の沈降速度が $1 \text{ cm}/5 \text{ 時間}$ 以下である請求の範囲1ないし5のいずれかに記載の磁性粉末。

7. 塩化ビニル樹脂（MR-110）吸着量が $0.6 \text{ mg}/\text{m}^2$  以上で且つウレタン樹脂（UR-8200）吸着量が $1.1 \text{ mg}/\text{m}^2$  以上である請求の範囲1ないし6のいずれかに記載の磁性粉末。

8. テープ特性を評価する試験方法に従ったときに、テープの $\Delta B_m$ （温度 $60^\circ\text{C}$ で相対湿度 $90\%$ の恒温恒湿下に7日間保持後の $B_m$ の変化量（%））が $15\%$ 以下である請求の範囲1ないし7のいずれかに記載の磁性粉末。

9.  $\Delta B_m$ と、磁性粉末の粒子体積（V）との間で数4の関係を満たす請求の範囲8に記載の磁性粉末。

数4： $\Delta B_m \leq -3.6 \times 10^{-4} \ln(V) + 40.5$

10. テープ特性を評価する試験方法に従ったときに、テープの $H_{cx}$ と、磁性粉末の粒子体積（V）との間で下記の数5の関係を満たし、

テープの $SFD_x$ と、磁性粉末の粒子体積（V）との間で下記の数6の関係を満たし、そして、

テープの $SQ_x$ と、磁性粉末の粒子体積（V）との間で数7の関係を満たす請

求の範囲 1 ないし 9 のいずれかに記載の磁性粉末。

$$\text{数 5 : } H c x \geq 630 \times \ln(V) - 3400$$

$$\text{数 6 : } S F D x \leq 0.2 + 506 V^{-0.79}$$

$$\text{数 7 : } S Q x \geq 0.065 \ln(V) + 0.15$$

11. 鉄を主成分とする磁性粉末の粒子表面をシランカップリング剤で表面処理するにあたり、非酸化性雰囲気下で該磁性粉末を有機溶媒中に、下記の式に従う分散度  $\beta$  が 10 以下となるまで分散させた状態で、該磁性粉末とシランカップリング剤を反応させることを特徴とする磁性粉末の表面処理法。

分散度  $\beta = D f l o c$  (動的光散乱法による溶媒中での粒子の平均体積) / D T E M (透過型電子顕微鏡により観察される平均体積)

12. 磁性粉末は、粒子表面に親水性のアルミナまたは Y を含む希土類元素の酸化物が分布した粒子からなる請求の範囲 11 に記載の表面処理法。

13. 請求の範囲 1 ないし 7 の磁性粉末が配向比 2.5 以上で樹脂中に分散した磁性層をもつ塗布型磁気記録媒体。

14. 磁性層は、 $\Delta B m$  (温度 60 °C で相対湿度 90 % の恒温恒湿下に 7 日間保持後の  $B m$  の変化量 (%)) が 15 % 以下である請求の範囲 13 に記載の塗布型磁気記録媒体。

15.  $\Delta B m$  と、磁性粉末の粒子体積 ( $V$ ) との間で数 4 の関係を満たす請求の範囲 13 に記載の塗布磁気記録媒体。

$$\text{数 4 : } \Delta B m \leq -3.6 \times \ln(V) + 40.5$$

16. 磁性層の  $H c x$  と、磁性粉末の粒子体積 ( $V$ ) との間で下記の数 5 の関係を満たし、

磁性層の  $S F D x$  と、磁性粉末の粒子体積 ( $V$ ) との間で下記の数 6 の関係を満たし、そして、

磁性層の  $S Q x$  と、磁性粉末の粒子体積 ( $V$ ) との間で数 7 の関係を満たす請求の範囲 13 に記載の塗布型磁気記録媒体。

$$\text{数 5 : } H c x \geq 630 \times \ln(V) - 3400$$

$$\text{数 6 : } S F D x \leq 0.2 + 506 V^{-0.79}$$

$$\text{数 7 : } S Q x \geq 0.065 \ln(V) + 0.15$$

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006481

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2001-357501 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>26 December, 2001 (26.12.01),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1<br>2-16             |
| Y         | JP 2001-15318 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>19 January, 2001 (19.01.01),<br>Par. Nos. [0035] to [0039], [0050], [0078],<br>[0139] to [0142]<br>& US 6531211 A & EP 0982715 A | 2-16                  |
| Y         | JP 6-163234 A (Kao Corp.),<br>10 June, 1994 (10.06.94),<br>Par. Nos. [0019], [0026] to [0038]<br>(Family: none)  | 2-16                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July, 2004 (29.07.04)

Date of mailing of the international search report

17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006481

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 10-340805 A (Dowa Mining Co., Ltd.),<br>22 December, 1998 (22.12.98),<br>Full text; Fig. 1<br>(Family: none)  | 5                     |
| Y         | JP 2001-262119 A (Kabushiki Kaisha Kaisui Kagaku<br>Kenkyusho),<br>26 September, 2001 (26.09.01),<br>Par. Nos. [0014], [0024]<br>& US 2001-051137 A & EP 1136060 A | 11                    |
| Y         | JP 8-209110 A (Dainippon Ink And Chemicals,<br>Inc.),<br>13 August, 1996 (13.08.96),<br>Par. No. [0028]<br>(Family: none)  | 11                    |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | J P 2001-357501 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2001. 12. 26, 全文 (ファミリーなし)   | 1<br>2-16        |
| Y               | J P 2001-15318 A (戸田工業株式会社)<br>2001. 01. 19<br>段落番号【0035】-【0039】,【0050】<br>【0078】,【0139】-【0142】<br>& US 6531211 A & EP 0982715 A | 2-16             |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 匡明

5 R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 6-163234 A (花王株式会社)<br>1994. 06. 10<br>段落番号【0019】，【0026】－【0038】<br>(ファミリーなし)                           | 2-16             |
| Y                     | JP 10-340805 A (同和鉱業株式会社)<br>1998. 12. 22, 全文, 第1図 (ファミリーなし)  | 5                |
| Y                     | JP 2001-262119 A (株式会社海水科学研究所)<br>2001. 09. 26, 段落番号【0014】，【0024】<br>& US 2001-051137 A<br>& EP 1136060 A | 11               |
| Y                     | JP 8-209110 A (大日本印刷株式会社)<br>1996. 08. 13, 段落番号【0028】 (ファミリーなし)   | 11               |